

IMPROVED MANUFACTURE OF AROMATIC CARBONATE

Publication number: JP60169444

Also published as:

Publication date: 1985-09-02

 US4554110 (A1)

Inventor: SIKUTAA MAAKU

 DE3445552 (A1)

Applicant: GEN ELECTRIC

Classification:

- international: B01J31/00; C07B61/00; C07C68/00; C07C69/00; C07C69/96;
B01J31/00; C07B61/00; C07C68/00; C07C69/00; (IPC1-7):
B01J31/12; C07C68/00; C07C69/96

- european: C07C68/00; C07C69/96

Application number: JP19840266545 19841219

[Report a data error here](#)

Priority number(s): US19830565888 19831227

Abstract not available for JP60169444
Abstract of corresponding document: [US4554110](#)

An improved process for the preparation of aromatic carbonates selected from aliphatic aromatic carbonates, diaryomatic carbonates, and mixtures thereof comprising reacting a phenolic compound with a dialiphatic carbonate or an aliphatic aromatic carbonate in the presence of a catalytic amount of at least one catalyst selected from polymeric film compounds containing recurring structural units represented by the general formula wherein: R is selected from monovalent hydrocarbon radicals; and R1 is selected from monovalent hydrocarbon radicals.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

◎日本国特許庁 (JP) ◎特許出願公開
◎公開特許公報 (A) 昭60-169444

◎Int.Cl.* 識別記号 厅内整理番号 ◎公開 昭和60年(1985)9月3日
C 07 C 68/06 7056-4H
B 01 C 31/12 7059-4G
C 07 C 68/06 7056-4H 審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

◎発明の名称 芳香族カーボネットの改良製造方法

◎特願 昭59-266545

◎出願 昭59(1984)12月19日

優先権主張 ◎1983年12月27日◎米国(US)9569888

◎発明者 ピクター・マーク アメリカ合衆国、インディアナ州、エバンスビル、マリーゴールド・コート、701番

◎出願人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー ツク・カンパニイ アメリカ合衆国、12205、ニューヨーク州、スクネクタディ、リバーロード、1番

◎代理人弁護士 生沼 順二

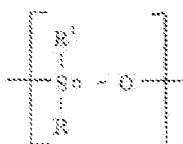
明細書

1. 発明の名称

芳香族カーボネットの改良製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 脂肪族の複数の存在下でフェノール化合物又は脂肪族カーボネットまたは脂肪族芳香族カーボネットと反応をすることからなる、脂肪族芳香族カーボネット、ジ芳香族カーボネットおよびこれららの複合物から選択される芳香族カーボネットの製造方法であつて、一般式：



(式中、R1は一価の炭化水素基から選択され、R2は一価の炭化水素基から選択される)で表わされ、も該反応単位を含むするポリマー性スズ化合物を触媒として使用することを特徴とする改良製造方法。

(2) 前記一価の炭化水素基が一価の脂肪族炭化

水素基および一価の芳香族炭化水素基から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 前記一価の脂肪族炭化水素基がアルキル基およびシクロアルキル基から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の方法。

(4) 前記一価の芳香族炭化水素基がアリール基、アルアルキル基およびアルカリール基から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の方法。

(5) R1およびR2がアルキル基から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の方法。

(6) R1がアルキル基から選択され、R2がアリール基から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の方法。

(7) 前記アリール基がフェニルであることを特徴とする特許請求の範囲第6項に記載の方法。

(8) 前記触媒が、使用する脂肪族芳香族カーボネット反応体またはジ芳香族カーボネット反応

体の量を基準として約0.01~約20重量%の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の方針。

但し新規性が約1/1~約1/5程度の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第2項に新規性の著述。

10. 無効化が成り立キシ（ジブチルスタンニレン）であることを特徴とする特許請求の範囲を接着剤の方法。

6) 結晶触媒がボリミオキシ(ジオクテルスタンニレン)であることを特徴とする特許請求の範囲を以下に記載する。

02. 前記特徴がヨリモオキシ（ブチルフェニル
スタンニレン）であることを特徴とする特許請求
の範囲を下記の五項。

108 - 管理の基礎知識

卷之三

の上に各英一の施術次第によりて各英一の施術結果は、表の如きの如きである。

様体、式： AlX_3 、 TiX_3 、 UX_3 、 TiUX_3 、 VOX_3 、 VX_3 、 ZnX_3 、 FeX_3 および SiX_3 (ただし、Xはハロゲン、マセトキシ、アルコキシまたはアリールオキシである) を有する化合物である。

しかし、ジアルキルカーボネートがアルキルアリールカーボネートおよびジアリールカーボネート。等にジアリールカーボネートへ変換する事を現在利用し得るプロセスよりも高くするという観点からみて現状より効率的なエステル交換プロセスが開発されれば大変有利であろう。したがつて、そのようなプロセスを提供することが本発明の目的である。

卷之三

糖基のような結合剤の存在下でのフェノール類またはアルコール類とホスゲンとの反応によつて製造されている。しかし、ホスゲンが毒性であるために、これら有機カルボネートの製造に際しホスゲンの使用を避けると望ましいことがある。

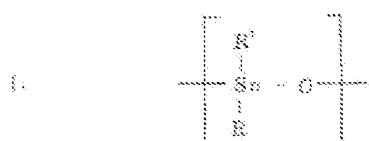
ジ脂肪族カーボネート、たとえばジアルキルカーボネート（炭酸ジアルキル）はホスゲンを使用しない他の経路、すなわち二酸化炭素と酸素を用い熱的にアルコール類から製造し得るので、これらのジ脂肪族カーボネートとフェノール類からホスゲンを用いないで脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートを製造することが可能である。このようなホスゲンを用いない方法は米国特許第4,020,646号および第4,027,262号で開示されている。これらの特許には、ルイス酸触媒の存在下でのフェノール類とジアルキルカーボネートまたはアルキルアリールカーボネートとの反応によるアルキルアリールカーボネートおよびアリールカーボネートの製造が開示されている。これらの特許が開示しているルイス酸触媒

標準を使用して脂肪燃焼能力・エネルギーおよび筋肉燃焼能力・エネルギーを測定するためのエヌチャル交換プロセスを導入。

卷之三

ニスチル交換プロセスを介するジアルキルカーボネートからアルキルアリールカーボネートとジアリールカーボネートへの変換が、ポリマー種のオキシ（炭化水素二置換スタンニレン）触媒を微量で使用すると効率的にしかも容易に達成できることが発見された。

本発明のポリマー（セオキシ（炭化水素）置換
スタンニレン）触媒は次の一般式で表わされる
通り更に触媒活性を有する。



ところで、これは一個の炭化水素源から選択され、それは一個の炭化水素源から選択される。

が、その上に筆が置かれて一物の筆生産者たる筆工の筆

の脂肪族炭化水素基および一価の芳香族炭化水素基から選択される。一価の脂肪族炭化水素基にはアルキル基とシクロアルキル基が包含される。

RおよびR'が表わす好ましいアルキル基は炭素原子を1～約1/2個含有するものであり、これには直鎖と分枝のアルキル基が包含される。これらのアルキル基をいくつか例示すると、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、ベンチル、エオベンチル、ヘキシル、ヘプチル、ウロデシル等がある。好ましいシクロアルキル基は環状炭素原子を1～約1/2個含有するものである。これらのシクロアルキル基のいくつかの非限定例には、シクロブチル、シクロベンチル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシルおよびシクロヘプチルが包含される。

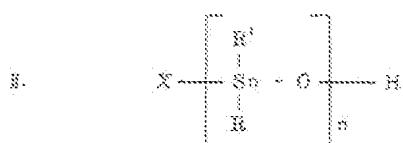
RおよびR'が表わす一価の芳香族炭化水素基にはアリール、アルアルキルおよびアルカリール基が包含される。好ましいアリール基は炭素原子を1～約1/2個含有するものであり、フェニル、ビフェニルおよびナフチルが包含される。Rおよび

R'が表わす好ましいアルキル基およびアルカリール基は炭素原子を1～約1/2個含有するものである。

式1の繰り返し構造単位を有する触媒のいくつかの非限定例としては、ポリ[オキシ(ジブチルスタンニレン)]、ポリ[オキシ(エオクチルスタンニレン)]、ポリ[オキシ(ブチルフェニルスタンニレン)]、ポリ[オキシ(メチルブチルスタンニレン)]、ポリ[オキシ(ジフェニルスタンニレン)]およびポリ[オキシ(ジブチルスタンニレン)]が包含される。

本発明のポリマー性のオキシ(炭化水素二重換スタンニレン)化合物はそのポリマー鎖中に式1の繰り返し構造単位を約3～約1/20の割合有し得る。

より精密すると、本発明の方法で触媒として有用なポリマー性[オキシ(炭化水素二重換スタンニレン)]化合物は、次の一般式で表わし得る。



ここで、RおよびR'は上記に定義したとおりであり、XはOH基およびハロゲン基(塩素が好ましい)から選択され、nは2～約100の値を有する正の整数であり、約2～約5が好ましい。

本発明の方法で本発明の触媒少なくともノ種の触媒量で用いて製造し得る芳香族カーボネットには脂肪族芳香族カーボネットおよびシ芳香族カーボネットが包含される。脂肪族芳香族カーボネットは次の一般式で表わし得る。

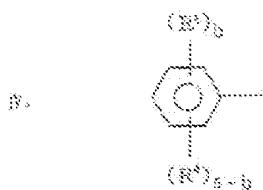


ここで、R²は一価の脂肪族炭化水素基から選択され、R¹は一価の芳香族基から選択される。

R²が表わす好ましい一価の脂肪族炭化水素基はアルキル基およびシクロアルキル基である。好

ましいアルキル基は炭素原子を1～約1/2個含有するものであり、これらのアルキル基には直鎖のアルキル基および分枝アルキル基が包含される。これらのアルキル基のいくつかの非限定例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、ベンチル、エオベンチル、ヘキシルおよびヘプチルが包含される。R²が表わす好ましいシクロアルキル基は環状炭素原子を1～約1/2個含有するものであり、これらにはシクロブチル、シクロベンチル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシルおよびシクロヘプチルが包含されるがこれらに限定されることはない。R²で表わされるより好ましい一価の芳香族基は炭素原子を1～約1/2個含有する直鎖アルキル基である。

R¹が表わす一価の芳香族基には炭素原子を1～約1/2個含有するアリール基が包含され、これらにはフェニル、ナフチルおよびビフェニルが包含される。R¹で表わされる好ましいアリール基は次の一般式を有するものである。



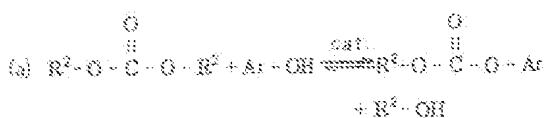
ここで、各 R' は独立して一価の炭化水素基およびハロゲン基から選択され、 R'' は水素であり、もしくは二価の基を有する数である。

R' が表わす一価の炭化水素基にはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルカリール基およびアルアルキル基が包含される。

R' が表わす好ましいアルキル基は炭素原子を 1 ～約 10 個含有するものであり、これらのアルキル基には直鎖のアルキル基および分枝アルキル基が包含される。好ましいシクロアルキル基は炭素原子を 3 ～約 12 個含有するものである。 R' が表わす好ましいアリール基は炭素原子を 1 ～約 2 個含有するものであり、フェニル、ナフチルおよびビフェニルを包含する。 R' が表わす好ましいアルアルキルおよびアルカリール基は炭素原

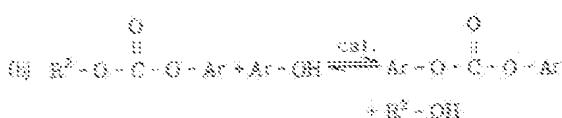
（ここで R' は前に定義したとおりである）のジ脂肪族カーボネートと反応させて製造し得る。

このフェノールとジ脂肪族との反応は次式で表わし得る。



ここで、 R' と Ar は前に定義したものであり、 $cat.$ は熱激量の本発明の触媒である。

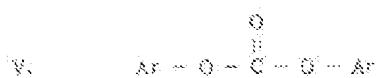
本発明のジ芳香族カーボネートは 2 つの方法のどちらで製造してもよい。第 1 の方法では、本発明の触媒の熱激量の存在下で式 (1) の脂肪族芳香族カーボネートをフェノール類のノ釣と反応させることを意味する。この反応は次の一般式で表わし得る。



子をノ釣ノキ触含有するものである。

R' が表わす好ましいハロゲン基は塩素および臭素である。

ジ芳香族カーボネートは次の一般式で表わし得る。



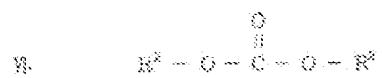
ここで、 Ar は前に定義したものである。

式 (1) 中の Ar は双方が同一でもよいし、または互いに異なつてもよい。

本発明の脂肪族芳香族カーボネートは、本発明の触媒を少なくとも 1 種熱激量で存在させて、次の一般式；

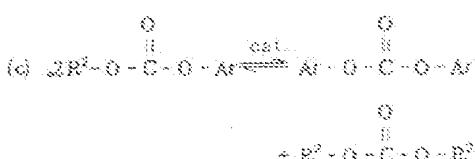


（ここでは前で定義したとおりである）のフェノールを、次の一般式；



ここで、 R' 、 Ar および $cat.$ は前に定義したとおりである。

表 2 の方法は、熱激量の本発明触媒の存在下で脂肪族芳香族カーボネートをそれ自身かまたは他の脂肪族芳香族カーボネートと反応させることを意味する。この反応は次の一般式で表わし得る。



ここで、 Ar 、 R' および $cat.$ は上で定義したものである。

式 (a)、(b) および (c) で示される反応は、器皿を使用するかまたはしない液相で、約 60°C ～ 約 300°C の温度、好ましくは約 150°C ～ 約 250°C の温度で行なうことができる。これらの反応は、大気圧以下から大気圧以上、たとえば約の 1 ～ 約 5 の圧強の範囲に亘る圧力で実施することができる。これらの反応は本発明の触媒の存在下では

大気圧で容易に進行する。

式(6)および(7)で示される反応は平衡反応であるので、反応が完全に終点に達するまで平衡点を連続的にシフトするように生成したアルコールを除去すると有利である。このアルコールは蒸留によつて除去するのが最も便利であるので、式(4)および(5)で示される反応式中の反応体を通常に蒸留して副産物 R^2-OH の沸点が反応体 $A-OH$ より低く、生成したら除去できるようにするとよましい。このため、本発明のプロセスが好ましい反応体は、低級ジ脂肪族カーボネートまたは低級脂肪族芳香族カーボネートであり、すなわち、ジ脂肪族カーボネートおよび脂肪族芳香族カーボネート中の一个是炭素原子を \sim 約 \sim 組合する低級アルキル基である。

式(6)に示した反応によるジ芳香族カーボネートの製造も、副産物のジ脂肪族カーボネートを蒸留すると有利に行ない得る。ここでも同じ理由で、同時に生成するジ脂肪族カーボネートが容易に除去されるように脂肪族芳香族カーボネート反

が好ましく、フェノールを脂肪族芳香族カーボネートと反応させてジ芳香族カーボネートを生成するときにも通常過剰のフェノールを用いるのが好ましい。一般にジ芳香族カーボネートの製造には連続プロセスを使用するのが好ましいので、存在するジ脂肪族カーボネート反応体 / モルにつきフェノールは、モルより多く使用するのが通常好ましい。

本明細書中で説明する交換反応で使用する本発明の触媒の量は触媒量である。触媒量とは、ジ脂肪族カーボネートとフェノール量から脂肪族芳香族カーボネートを、または脂肪族芳香族カーボネートとフェノール量からジ芳香族カーボネートを製造するためのエステル交換反応を触媒するのに有効な量を意味する。一般にこの量は、反応式として用いられるジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートの量に対して、約 0.01 ~ 約 2.0 の量である。約 0.1 ~ 約 1.5 の量が好ましい。

更に、本発明の触媒はどんなエステル交換反

応体が低級脂肪族芳香族カーボネートであると好ましい。すなわち、脂肪族芳香族カーボネート中の一个是炭素原子を \sim 約 \sim 組合する低級アルキル基であるのが好ましい。

本発明のジ芳香族カーボネートの製造において、反応プロセスを連続的にして同一の反応容器中で行なうと好ましい。すなわち、ジ脂肪族カーボネートとフェノールの反応が起こつて脂肪族芳香族カーボネートが生成し始めたら、生成した脂肪族芳香族カーボネートを除去することなくそのまま残留しているフェノール反応体と更に反応させてジ芳香族カーボネートを生成させることができる。

理論上はジ芳香族カーボネートを生成するにはジ脂肪族カーボネート / モル毎にフェノール 2 モルが必要とされるが、実際上はフェノール反応体を過剰に用いると一概に好ましい。すなわち、たとえば、ジ脂肪族カーボネートをフェノールと反応させて脂肪族芳香族カーボネートを生成させるとときに 2 倍のフェノールを用いるのが有利である。

反応触媒するにも有効であると思われる。これらのエステル交換反応は、エステル交換反応を介するポリカーボネートの生成がある。すなわち、本明細書の開示および実施例はジ脂肪族カーボネートおよび脂肪族芳香族カーボネートからそれそれ脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートを生成する反応に関するものであるが、本発明の触媒はエステル交換反応による他のエステル、特に芳香族エステルの製造にも有効である。

好ましい具体例の説明

本発明をより詳しくかつ明らかに説明するため以下に実施例を挙げる。以下の実施例は本明細書中に示したとおりの範囲に限定した本発明を検定することなく例示するものと考えられる。実施例中他に記載しない限り前および多くは全て量は重量である。

次の実施例 1 ~ 3 は、本発明の触媒から外れるルイス酸触媒を使用する脂肪族芳香族(アルキルアリール)カーボネートおよびジ芳香族(ジア

リール) カーボネットの製造例であり、これらの実施例は比較のためだけのものである。

実施例 1

機械的スターラー、温湿度計および長さ/フィートのカラムを備え、螺旋状ガラスを充填し、温湿度計と還流冷却器のついた蒸留ヘッドでフタをした300mlツブ首フラスコに、フェノール/88.2g(2.0モル)とマレイン酸ジブチルスズ触媒0.8gを入れる。この混合物を搅拌しながら70°Cまで加熱する。この温度に達したら、ジエチルカルボネット(炭酸ジエチル)22.5g(0.25モル)を1時間かけて滴下漏斗から滴下する。ジエチルカルボネットの滴下が完了した後、蒸離したエチルアルコールを蒸留によって反応混合物から連續的に除去する。反応を24時間継続する。

24時間の反応時間終了時に氷温ポンプによつて減圧にして反応混合物中に残る未反応フェノールを蒸留放散せしめる。残つた反応混合物を秤量しガスクロマトグラフィーによつてエチルフェニルカルボネットとジフェニルカルボネットを

た300mlツブ首フラスコに、フェノール/88.2g(2.0モル)とボリ(オキシ(ジブチルスタンニレン))触媒0.8gを入れる。この混合物を搅拌しながら70°Cまで加熱する。この温度に達したら、ジエチルカルボネット22.5g(0.25モル)を1時間かけて滴下漏斗から滴下する。ジエチルカルボネット添加終了後、蒸離したエチルアルコールを蒸留によって反応混合物から連續的に除去する。反応を24時間継続する。24時間の反応時間が終達したら、反応混合物を氷温ポンプによつて減圧にして蒸留する未反応フェノールを蒸留放散せしめる。残つた反応混合物を秤量し、エチルフェニルカルボネットとジフェニルカルボネットをガスクロマトグラフ分析する。結果を後掲の表1に示す。

実施例 5

反応を24時間行なう以外はほぼ実施例1の手順を繰り返す。表1に結果を示す。

実施例 6

反応を23時間実施する以外はほぼ実施例1

分析する。結果は後掲の表1に示す。

実施例 2

マレイン酸ジブチルスズ触媒0.8gの代わりにジブチルスズジブトキシド触媒0.8gを用いる以外はほぼ実施例1の手順を繰り返す。結果を後掲の表1に示す。

実施例 3

マレイン酸ジブチルスズ触媒0.8gの代わりにトリフェニルスズハイドロキサイド触媒0.8gを用いる以外はほぼ実施例1の手順を繰り返す。結果を後掲の表1に示す。

以下の実施例では、本発明の触媒を用いてジ脂肪族(ジアルキル)カルボネットから脂肪族芳香族(アルキルアリール)カルボネットおよび芳香族(ジアリール)カルボネットを製造する例を示す。

実施例 4

機械的スターラー、温湿度計および長さ/フィートのカラムを備え、螺旋状ガラスを充填し、温湿度計と還流冷却器のついた蒸留ヘッドでフタをし

る手順を繰り返す。結果を表1に示す。

実施例 7

ボリ(オキシ(ジブチルスタンニレン))触媒0.8gの代わりにボリ(オキシ(ジオクチルスタンニレン))触媒0.8gを用い、かつ反応を24時間実施する以外はほぼ実施例1の手順を繰り返す。結果を表1に示す。

実施例 8

ボリ(オキシ(ジブチルスタンニレン))触媒0.8gの代わりにボリ(オキシ(ブチルフェニルスタンニレン))触媒0.8gを用い、かつ反応を24時間行なう以外はほぼ実施例1の手順を繰り返す。結果を表1に示す。

実施例 9

ジエチルカルボネット22.5g(0.25モル)の代わりにジメチルカルボネット22.5g(0.25モル)を用い、かつ反応を24時間行なう以外はほぼ実施例1の手順を繰り返す。結果を表1に示す。

実施例 10

ボリ(オキシ(ジブチルスタンニレン))触

繊維の代わりにボリュオキシ（ジブチルスタンニレン）と熱媒ノタを用いる以外はほぼ実験例の手順を繰り返す。結果を表1に示す。

表 1

実験例 No.	触媒量 (g)	反応時間 (分)	アルキルアリール カーボネート (モル%)	ジアリール カーボネート (モル%)	ジアリールカーボネート収率 (理論値のモル%)
1	4.0	24	7.8	8.0	13.0
2	4.0	24	5.2	4.0	2.4
3	4.0	34	6.0	0	0
4	4.0	5	10.3	9.8	10.5
5	4.0	7	9.8	6.8	16.3
6	4.0	23	5.0	26.1	62.4
7	4.0	24	1.1	32.2	77.0
8	4.0	24	10.2	10.8	25.3
9	8.0	24	0	16.0	67.5
10	1.0	24	0	15.7	62.2

実施例 1/1

フェノール/酢酸エチル(2/0モル)の代わりに、2,6-キシレンノール244.2g(2.0モル)を用い、かつ反応を2時間行なう以外はほぼ実施例1の手順を繰り返す。2時間の反応時間終了時に、ジエチルカーボネートがエチル2,6-キシリルカーボネートに変換されていることがガスクロマトグラフ分析で確認される。ガスクロマトグラフィーでエチル2,6-キシリルカーボネートの出現ピークは2.03分である。同様な条件下でエチルフェニルカーボネートの出現ピークは2.04分である。

実施例 1/2

フェノール/酢酸エチル(2/0モル)の代わりに、クロロフェノール300g(2.0モル)を用いる以外はほぼ実施例1の手順を繰り返す。ガスクロマトグラフ分析によって、エチル2,6-クロロフェニルカーボネートとビス(エチロクロロフェニル)カーボネートが生成物として同定される。エチル2,6-クロロフェニルカーボネートのガスクロマ

トグラフ溶離時間は2.35分であり、ビス(エチロクロロフェニル)カーボネートのガスクロマトグラフ溶離時間は2.36分である。

表1のデータが示しているように、本発明の触媒は本発明のエステル交換反応プロセスにおいて従来のルイス酸触媒(実施例1～3)よりも効率的である。実施例1～10と実施例1～2を比較するとわかるように、同様な反応時間の場合、本発明のポリマー触媒を用いると本発明の範囲から外れる従来のルイス酸触媒を用いたときよりもかなり多い量のシフェニルカーボネートが生成する。

上述の教示に照らして本発明の他の修正および変形が可能であることは明らかである。したがって、上記の本発明の特定実験例において特許請求の範囲に定義した本発明の範囲内で変更をなし得るものと理解されたい。

特許出願人: ジョルジ・トリッテ・ガジバニ
代理人: (7830) 生葉謙二